

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204014

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

G07C 35/37
B01D 11/04
C07B 63/00
C07C 29/78
C07C 29/86
C07C 29/88

(21)Application number : 09-317996

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.11.1997

(72)Inventor : HIRAI NARIHISA

(30)Priority

Priority number : 08310846 Priority date : 21.11.1996 Priority country : JP

(54) SEPARATION OF ADAMANTANOLS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently separate adamantane diol and adamantane polyols each having at least three hydroxyl groups in the molecule from adamantane polyols each having plural hydroxyl groups in the molecule.

SOLUTION: From adamantane polyols each having plural hydroxyl groups in the molecule, adamantane polyols each having three or more hydroxyl groups in the molecule and adamantane diol are partitioned into an aqueous solvent layer and organic solvent layer, respectively, by the use of an aqueous solvent containing at least water (e.g. water) and least one kind of organic solvent selected from esters and ketones separable from the aqueous solvent, thus separating the adamantane diol and adamantane polyols. In another version, from adamantanols each having at least one hydroxyl group in the molecule, adamantane monool is crystallized by the use of an aqueous solvent (e.g. aqueous acetic acid solution), thus separating the adamantane monool and adamantane polyols.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204014

(43)公開日 平成10年(1998) 8 月 4 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
C 0 7 C 35/37		C 0 7 C 35/37	
B 0 1 D 11/04		B 0 1 D 11/04	C
C 0 7 B 63/00		C 0 7 B 63/00	B
C 0 7 C 29/78		C 0 7 C 29/78	
29/86		29/86	
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平9-317996

(22)出願日 平成9年(1997)11月19日

(31)優先権主張番号 特願平8-310846

(32)優先日 平8(1996)11月21日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 平井 成尚

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74)代理人 弁理士 飯田 充生

(54)【発明の名称】 アダマンタノール類の分離方法

(57)【要約】

【課題】 (1) アダマンタンジオールと分子中に3以上のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール、
(2) アダマンタンモノオールとアダマンタンポリオール類とを効率よく分離する。

【解決手段】 分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類から、少なくとも水を含む水性溶媒 (例えば、水など) と、前記水性溶媒と分液可能なエステル及びケトンから選択された少なくとも一種の有機溶媒とを用い、分子中に3以上のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールを水性溶媒層に、アダマンタンジオールを有機溶媒層にそれぞれ分配して、アダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとを分離する。また、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、水性溶媒 (例えば、酢酸水溶液など) を用いてアダマンタンモノオールを晶析し、アダマンタンモノオールとアダマンタンポリオール類とを分離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類から、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒と、エステルおよびケトンから選択された少なくとも一種の有機溶媒とを用い、前記アダマンタンポリオールを水性溶媒層に、アダマンタンジオールを有機溶媒層にそれぞれ分配する分離方法。

【請求項2】 有機溶媒が水性溶媒に対して分液可能である請求項1記載の分離方法。

【請求項3】 有機溶媒が(1) 脂肪族カルボン酸エステル、(2) 芳香族カルボン酸エステル、(3) 脂肪族ケトン、(4) 脂環族ケトンから選択された少なくとも一種である請求項1又は2記載の分離方法。

【請求項4】 水性溶媒が水、有機溶媒が、(1a) C₂₋₁₀ 脂肪族カルボン酸-C₁₋₁₀ アルキルエステル、(1b) C₂₋₁₀ 脂肪族カルボン酸-アリールエステル、

(2) C₁₋₃ アリールモノ又はジカルボン酸-C₁₋₆ アルキルエステル、(3) C₁₋₄ アルキル-C₂₋₄ アルキルケトン、(4) C₅₋₁₀ シクロアルカノンから選択された少なくとも一種である請求項1記載の分離方法。

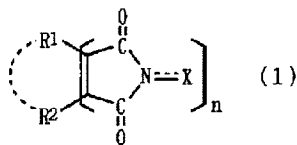
【請求項5】 水性溶媒と有機溶媒との割合が、前者/後者(重量比)=0.1/1~10/1である請求項1記載の分離方法。

【請求項6】 分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類から、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒を用いて、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を含む加温した水性溶液からアダマンタンジオールを晶析する分離方法。

【請求項7】 分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を生成する酸化反応により得られた反応混合物を、エーテルおよび炭化水素から選択された少なくとも一種の有機溶媒を用いる洗浄又は抽出操作に供し、未溶出成分を分配操作に供する請求項1記載の分離方法。

【請求項8】 一般式(1)

【化1】



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及

びR²は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1~3の整数を示す)で表されるイミド化合物の存在下、アダマンタンおよびアダマンタンモノオールから選択された少なくとも一種の基質を酸化することにより得られた反応混合物を、エーテルおよび炭化水素から選択された少なくとも一種の有機溶媒を用いる洗浄又は抽出操作に供し、未溶出成分を、水と、この水に対して分液可能なエステルおよびケトンから選択された少なくとも一種の有機溶媒とを用いて抽出操作に供する請求項1記載の分離方法。

【請求項9】 分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒を用いて、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類を含む水性溶液からアダマンタンモノオールを晶析する分離方法。

【請求項10】 水性溶媒として、水溶性有機溶媒と水との割合(重量比)が、前者/後者=0/100~50/50である水性溶媒を用いる請求項9記載の分離方法。

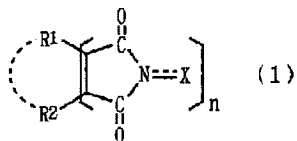
【請求項11】 分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを分離する方法であって、エステル、ケトン及び環状エーテルから選択された少なくとも一種の有機溶媒を用いて、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類を含む前記有機溶媒の溶液から分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を晶析する分離方法。

【請求項12】 分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを分離する方法であって、溶解度パラメーターδが7.7~12.2(cal^{1/2}/cc^{1/2})である有機溶媒を用いて、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類を含む前記有機溶媒の溶液から分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を晶析する分離方法。

【請求項13】 分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類を生成する酸化反応により得られた反応混合物を晶析操作に供する請求項9、11及び12の何れかの項に記載の分離方法。

【請求項14】 分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール

ールとを分離する方法であって、一般式(1)
【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1～3の整数を示す)で表されるイミド化合物の存在下、アダマンタンおよびアダマンタンモノオールから選択された少なくとも一種の基質を酸化することにより得られた反応混合物を、少なくとも水を含む水性溶媒を用いた晶析操作に供して、アダマンタンモノオールを晶析するとともに、前記アダマンタンモノオールを回収した残液に、水に対して分液可能なエステル及びケトンから選択された有機溶媒を加えて抽出し、アダマンタンジオールを有機溶媒層に、アダマンタンポリオールを水性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ファイバーなどの高機能性材料や医薬の原料として有用なアダマンタンノール類の分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アダマンタンは、3次元的に対称構造を有し、各環が互いに安定化する構造を有しているため、特異な機能を有する。アダマンタンにヒドロキシル基を導入し、必要によりアクリル酸誘導体やカーボネートなどに誘導することにより、機能性を高めた種々の共重合体を得ることができる。例えば、ヒドロキシル基を導入したアダマンタンから、ポリエステルを製造する方法(特開昭50-21090号公報など)、ポリカーボネートを得る方法(米国特許3594427号明細書など)、ポリアミドやポリイミドを得る方法(米国特許3832332号明細書など)、ポリウレタンを得る方法(特公昭44-12891号公報など)、ポリスルホンおよびポリスルフォネートを得る方法(米国特許3753950号明細書など)、ビニルポリマーを得る方法(特公昭46-28419号公報など)などが提案されている。

【0003】このようなアダマンタンの誘導体から得られる重合体は、一般に、機能性が高く、例えば、導光損失性、屈折率、複屈折率などの光学的特性、耐湿性、耐熱性、熱膨張率などの特性において、従来のポリマーでは達成できない高いレベルを有している。従って、前記

重合体は、光ファイバー、光学用素子、光学レンズ、ホログラム、光ディスク、コンタクトレンズなどの光学材料、有機ガラス用透明樹脂コーティング剤、導電性ポリマー、写真感光性材料、蛍光性材料などとしての利用が検討されている。また、アダマンタンのアルコール体から誘導されるアミノ誘導体は、高い薬理活性を示す各種の医薬、農業を誘導する上で有用であり、例えば、パーキンソン氏病の治療薬「シンメトレル」などに利用されている。

【0004】このように、ヒドロキシル基を有するアダマンタン、特に複数の橋頭位にヒドロキシル基が置換したポリオール体は、広い用途に適用されている。

【0005】アダマンタンポリオール類の製造方法として、特公昭42-16621号公報には、クロム酸を用いる方法が提案されている。この方法では、アダマンタンから一段階でほぼ定量的にアダマンタンジオールが得られる。しかし高価なクロム酸が過剰量必要であり、さらに後処理なども煩雑である。また、反応条件を厳しくしてもトリオール以上のポリオール体の生成は困難である。

【0006】特公昭42-26792号公報には、コバルト塩を触媒として用い、融解アダマンタンを酸素により酸化する方法が提案されている。この方法では、アダマンタンジオールを製造することができるが、その選択率は甚だ低く、転化率を高くするとケトン誘導体などの副生成物が生成する場合がある。また、この文献には、アダマンタンジオールとそれ以外の成分(例えば、副生成物や原料など)との炭化水素又はエーテルに対する溶解性の違いを利用して、反応混合物からアダマンタンジオールを分離精製する方法も開示されている。

【0007】特開平2-196744号公報には、トリプロモアダマンタンの加水分解による方法が記載されている。この製造方法では、トリプロモアダマンタンの製造が困難であり、しかも加水分解工程での損失が大きく、アダマンタントリオールの収率が極めて低い。

【0008】特開平8-38909号公報には、イミド化合物を触媒として、基質を酸素酸化する方法が提案されている。この酸化方法をアダマンタンなどの基質に適用すると、温和な条件下であっても、アダマンタンのモノオール体、ジオール体、及びトリオール体、テトラオール体などのポリオール体などを高い転化率及び選択率で得ることができる。しかし、アダマンタンのモノオール体、ジオール体、及び前記ポリオール体は、化学的特性が極めて類似しているため、これらを効率よく分離することは極めて困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類からアダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタン

ポリオールとを効率よく分離できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを温和な条件下、簡単な操作で分離できる方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、イミド化合物の存在下、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を高い転化率及び選択率で生成させる酸化反応により得られた反応混合物から、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを効率よく分離できる方法を提供することにある。本発明の別の目的は、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを効率よく分離する方法を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを温和な条件下、簡単な操作で分離できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、アダマンタンモノオールとアダマンタンジオールと分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを含む酸化反応により得られた混合物から、前記3成分を効率よく分離する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、(1)特定の溶媒を組み合わせ用いて、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を抽出に供すると、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを効率よく分離できること、及び(2)特定の溶媒を選択して用いると、(i)アダマンタンモノオール、(ii)アダマンタンジオール、又は(iii)分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を晶析でき、他の成分と効率よく分離できることを見だし、本発明を完成した。

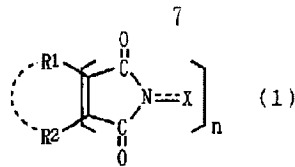
【0011】すなわち、本発明の分離方法は、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類から、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒（以下、単に「水性溶媒」と称する場合がある）と、エステルおよびケトンから選択された少なくとも一種の有機溶媒（以下、「分液溶媒」と称する場合がある）とを用い、前記アダマンタンポリオールを水性溶媒層に、アダマンタンジオールを分液溶媒層にそれぞれ分配する分離方法である。本発明の他の分離方法は、水性溶媒を用いて、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を含む加温した水性溶液からアダマ

ンタンジオールを晶析して、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを分離する方法である。分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類は、例えば、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物の存在下、アダマンタンやアダマンタンモノオールなどの置換基を有していてもよいアダマンタン（以下、「アダマンタン類」と称する場合がある）を酸素酸化することにより得られる反応混合物を、エーテルおよび炭化水素から選択された少なくとも一種の有機溶媒

（以下、「洗浄溶媒」と称する場合がある）を用い、洗浄又は抽出操作に供することにより、未溶出成分として得ることができる。本発明のさらに他の分離方法は、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを分離する方法であって、少なくとも水を含む水性溶媒を用いて、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類を含む水性溶液からアダマンタンモノオールを晶析する分離方法である。本発明の別の分離方法は、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを分離する方法であって、エステル、ケトン及び環状エーテルから選択された少なくとも一種の有機溶媒を用いて、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類を含む前記有機溶媒の溶液から分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を晶析する分離方法である。本発明のさらに別の分離方法は、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類とを分離する方法であって、溶解度パラメーター δ が7.7~12.2 (cal^{1/2}/cc^{1/2})である有機溶媒を用いて、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類を含む前記有機溶媒の溶液から分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類を晶析する分離方法である。また、本発明には、分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタノール類から、アダマンタンモノオールと、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを分離する方法であって、下記一般式(1)

【0012】

【化3】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1～3の整数を示す) で表されるイミド化合物の存在下、アダマンタンおよびアダマンタンモノオールから選択された少なくとも一種の基質を酸化することにより得られた反応混合物を、少なくとも水を含む水性溶媒を用いた晶析操作に供して、アダマンタンモノオールを晶析するとともに、前記アダマンタンモノオールを回収した残液に、水に対して分液可能なエステル及びケトンから選択された有機溶媒を加えて抽出し、前記アダマンタンジールを有機溶媒層に、アダマンタンポリオールを水性溶媒層にそれぞれ分配する分離方法も含まれる。

【0013】なお、本明細書では、「分子中に少なくとも1つのヒドロキシル基を有するアダマンタン誘導体」を、単に「アダマンタノール類」と称し、「分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類」を、単に「アダマンタンポリオール類」と称する場合がある。また、「分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール」を、単に「アダマンタンポリオール」と称する場合がある。さらに、

【0014】

【発明の実施の形態】

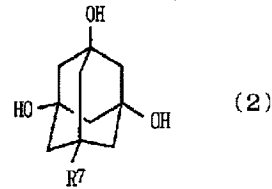
【アダマンタンポリオール類】アダマンタンポリオール類には、アダマンタンジオール、アダマンタントリオールおよびアダマンタンテトラオールなどが含まれる。アダマンタンポリオール類としては、ヒドロキシル基の位置は特に制限されず、例えば、1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオールなどが挙げられる。

【0015】アダマンタンジオールおよびアダマンタントリオールは、置換基を有していてもよく、置換基の位置は特に制限されない。アダマンタントリオールを例にとって説明すると、置換基を有するアダマンタントリオールは、例えば、下記式(2)で表される。

【0016】

【化4】

8



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基を示す)

10 アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの C_{1-10} アルキル基、好ましくは C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-4} アルキル基が含まれる。アリール基には、例えば、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、例えば、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの C_{1-10} アルコキシ基が含まれる。アリールオキシ基には、例えば、フェノキシ基などが含まれる。アシルオキシ基には、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ基など C_{2-6} アシルオキシ基などが含まれる。

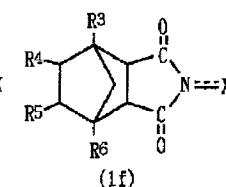
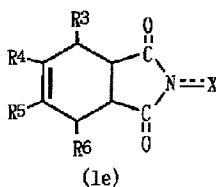
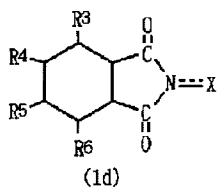
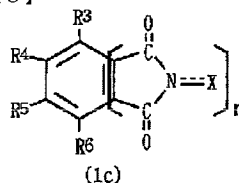
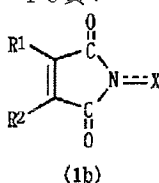
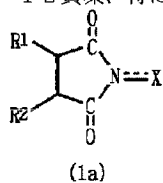
【0017】アダマンタンポリオール類は、例えば、ジプロモ及びトリプロモアダマンタンなどの複数の臭素原子を有するアダマンタンの加水分解によって得ることができる。好ましい製造方法には、前記一般式(1)で表されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシフタルイミドなど)を触媒とし、置換基を有していてもよいアダマンタン(アダマンタン類; 例えば、アダマンタン、アダマンタンモノオールなど)の酸素酸化によりアダマンタンポリオール類を得る方法が含まれる(特開平8-38909号公報)。このようなイミド化合物には、前記一般式(1)で表される化合物が含まれる。

【0018】前記一般式(1)において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの C_{1-10} アルキル基、好ましくは C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-4} アルキル基が挙げられる。アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。

【0019】アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの C_{1-10} アルコキシ基、好ましくは C_{1-6} アルコキシ基、特に C_{1-4} アルコキシ基が含まれる。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソ

プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのC₁₋₁₀ アルコキシカルボニル基、好ましくはC₁₋₆ アルコキシカルボニル基、特にC₁₋₄ アルコキシカルボニル基が含まれる。アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などのC₁₋₆ アシル基が例示できる。

【0020】前記置換基R¹及びR²は、同一又は異なってもよい。また、前記一般式(1)において、R¹およびR²は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5~12員環、特に6~10員*



(式中、R³~R⁶は、同一又は異なっており、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。R¹、R²およびnは前記に同じ)

置換基R³~R⁶において、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ハロゲン原子としては、前記R¹及びR²の項で例示の置換基又は原子が挙げられる。置換基R³~R⁶は、通常、水素原子、炭素数1~4程度のアルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子であることが多い。

【0023】前記一般式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは、通常、1~3程度、好ましくは1又は2である。一般式(1)で表される化合物は酸化反応において一種又は二種以上使用できる。

【0024】好ましいイミド化合物としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミドなど)、脂環族多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N、N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミ

*環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

【0021】好ましいイミド化合物には、下記式(1a)~(1f)で表される化合物が含まれる。

【0022】

【化5】

ド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N、N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N、N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなど)などが挙げられる。これらのイミド化合物は高い酸化能を有している。特に好ましいイミド化合物には、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0025】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンN H₂ OHとを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

【0026】酸化触媒は、一般式(1)で表されるイミド化合物だけでなく、一般式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。助触媒には、遷移金属化合物(例えば、酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体、及びヘテロポリ酸又はその塩など)やホウ素化合物などで構成されるものが含まれる。助触媒としての共酸化剤には、金属化合物、例えば、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などの周期表13族元素(ホウ

素B、アルミニウムA1など)を含む化合物が含まれる。共酸化剤は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。助触媒は、遷移金属の元素、例えば、周期表3族元素～11族元素、特にCe、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Cuなどの元素を含む金属酸化物、複酸化物または酸素酸塩、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物(錯体)やヘテロポリ酸又はその塩などである場合が多い。

【0027】前記一般式(1)で表されるイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、基質1モルに対して0.001モル～1モル、好ましくは0.001モル～0.5モル、さらに好ましくは0.01～0.3モル程度であり、0.01～0.25モル程度である場合が多い。また、助触媒の使用量も、反応性および選択率を低下させない範囲で適宜に選択でき、例えば、基質1モルに対して0.0001～0.7モル、好ましくは0.0001～0.5モル、さらに好ましくは0.0001～0.3モル程度であり、0.0005～0.1モル程度である場合が多い。

【0028】前記酸化触媒を利用して、アダマンタン類を酸素酸化すると、アダマンタノール(アダマンタンモノオール)、アダマンタンジオール、アダマンタントリオール、アダマンタンテトラオールなどが生成し、酸化反応の進行に伴って、アダマンタンポリオールの生成量が増加する。そのため、このような酸化反応では、反応の進行の程度に応じて、アダマンタノール、アダマンタンジオール、アダマンタントリオール、アダマンタンテトラオールなどの生成量をコントロールできる。したがって、前記酸化反応では、高い転化率及び選択率で、アダマンタノール、アダマンタンジオール及びアダマンタンポリオールを効率よく生成できる。

【0029】前記一般式(1)で表されるイミド化合物を用いる酸化反応に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状酸素を利用するのが有利である。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を用いてもよい。操作性および安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、基質の種類に応じて、例えば、基質1モルに対して0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。

【0030】前記酸化反応は、通常、反応に不活性な溶媒中で行われる。前記溶媒としては、例えば、プロトン酸[例えば、有機酸(例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などのオキシカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸な

ど)、無機酸(例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など)など]、ニトリル類(例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど)、アミド類(例えば、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなど)、アルコール類(例えば、t-ブタノールなど)、脂肪族炭化水素(例えば、ヘキサン、オクタンなど)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエンなど)、ハロゲン化炭化水素(例えば、クロロホルムなど)、ニトロ化合物(例えば、ニトロメタン、ニトロベンゼンなど)、エステル類(例えば、酢酸エチルなど)、エーテル類(例えば、ジメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、これらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒としては、プロトン酸、ニトリル類を用いる場合が多い。

【0031】なお、前記酸化反応では、比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、イミド化合物や基質の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは40～150℃程度であり、通常、60～120℃(例えば、70～110℃)程度で反応する場合が多い。また、反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100atm(例えば、1.5～80atm)、好ましくは2～70atm、さらに好ましくは5～50atm程度である場合が多い。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適宜に選択できる。反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【0032】[反応混合物からアダマンタンポリオール類と他の成分との分離] 前記反応により得られる反応混合物には、アダマンタンポリオール類の他、未反応アダマンタン又はその誘導体(例えば、アダマンタノール、アダマンタノンなどの副生成物)などが含まれている。また、反応混合物は、反応溶媒、触媒や助触媒などを含有していてもよい。なお、反応溶媒は、蒸留などにより容易に除去できる。

【0033】アダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとの分離に先立って、反応混合物を前処理し、予めアダマンタンポリオール類以外の成分を除去するのが有用である。一方、アダマンタンポリオール類以外の成分(以下、「疎水性成分」と称する場合がある)は、エーテルおよび炭化水素から選択された少なくとも一種の有機溶媒(洗浄溶媒)に可溶であり、アダマンタンポリオール類(以下、「親水性成分」と称する場合がある)は洗浄溶媒に不溶である。そのため、前記反応混合物から溶媒を蒸留により除去して得られた残渣を、洗浄溶媒を用いて洗浄又は抽出操作に供することにより、反応混合物から疎水性成分を除去できる。

【0034】前記エーテルには、例えば、鎖状エーテル（例えば、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジアルキルエーテル）などが含まれる。

【0035】炭化水素には、例えば、脂肪族炭化水素（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭素数10 5～10程度の飽和炭化水素）などが含まれる。

【0036】洗浄溶媒の溶解度パラメーター δ は、6.5～7.5 (cal^{1/2}/cc^{1/2})程度である。

【0037】この前処理（分離方法）では、親水性成分は、アダマンタンのジオール体およびポリオール体などの混合物の結晶として得ることができる。

【0038】洗浄溶媒の使用量は、疎水性成分の種類（例えば、アダマンタノールなど）などに応じて、例えば、反応混合物に対して、洗浄溶媒/反応混合物（重量比）＝0.1/1～500/1、好ましくは1/1～20 00/1、さらに好ましくは2/1～100/1程度の範囲から選択できる。

【0039】洗浄溶媒を用いて抽出する回数は、疎水性成分の種類（例えば、アダマンタノールなど）などに応じて、例えば、1～5回、好ましくは1～3回程度（例えば、1又は2回）の範囲から選択できる。また、洗浄又は抽出に際しては加熱してもよく、洗浄又は抽出温度は、例えば、0～100℃、好ましくは5～50℃、さらに好ましくは10～35℃程度の範囲から選択できる。さらに洗浄又は抽出効率を高めるため、洗浄又は抽出する際には攪拌力又は剪断力などを作用させてもよい。

【0040】なお、疎水性成分は洗浄又は抽出操作により分離した後回収してもよく、疎水性成分に含まれる各成分（特に、未反応アダマンタン、アダマンタノール、アダマンタンや触媒）は、慣用の分離方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、晶析、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィーや、これらを組み合わせた方法などにより回収することができる。回収した成分は再利用してもよい。

【0041】[アダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとの分離（分離方法A）] 前記前処理による未溶出成分（親水性成分）には、アダマンタンジオールと、アダマンタンポリオール（アダマンタントリオール及び/又はテトラオールなど）とが含まれる。アダマンタンジオールは、プロトン性溶媒（例えば、水；酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類など）の他、エステル、ケトンなどの有機溶媒に溶解する。一方、アダマンタンポリオールは、プロトン性溶媒に可溶である

が、前記有機溶媒には溶けにくい。そのため、少なくとも水を含む水性溶媒と、この水性溶媒に対して分液可能なエステルおよびケトンから選択された少なくとも一種の有機溶媒（分液溶媒）とを用い、親水性成分とともに振盪などの処理をして分液すると、アダマンタンポリオールは水性溶媒層に、アダマンタンジオールは分液溶媒層にそれぞれ分配され、アダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとを分離できる。

【0042】アダマンタンポリオール類の分配又は抽出方法としては、例えば、水性溶媒と分液溶媒との混合溶媒を前記前処理による未溶出成分（親水性成分）に加え、振盪などの処理をし分液してアダマンタンポリオールを水性溶媒層に、アダマンタンジオールを分液溶媒層にそれぞれ分配する方法、親水性成分に予め水性溶媒および分液溶媒のうち一方の溶媒の一部又は全部を加えて溶出又は抽出処理し、残部を加えて分液し抽出する方法などが挙げられる。好ましい分配又は抽出方法には、例えば、親水性成分を溶解させた水性溶媒層に分液溶媒を加えて振盪などの処理をして分液し、アダマンタンジオールを分液溶媒層に分配させる方法が含まれる。

【0043】前記水性溶媒には、水を主成分とする水性溶媒が含まれる。このような水性溶媒には、水単独、または水と他の水溶性有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1～3のアルコール類など）との混合溶媒が含まれる。この混合溶媒における水溶性有機溶媒の割合は、例えば、混合溶媒全体に対して1～25重量%、好ましくは1～10重量%の範囲から選択できる。好ましい水性溶媒は、水である。

【0044】エステルには、前記水性溶媒に対して分液可能な溶媒、例えば、脂肪族カルボン酸エステル（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸s-ブチル、酢酸t-ブチル、酢酸ヘキシル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸ヘキシル、吉草酸エチル、ヘキサン酸エチル、デカン酸エチルなどのC₂₋₁₀脂肪族カルボン酸-C₁₋₁₀アルキルエステル、特にC₂₋₃脂肪族カルボン酸-C₁₋₄アルキルエステル、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニルなどの脂肪族カルボン酸アリールエステルなど）、芳香族カルボン酸エステル（例えば、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどのC₇₋₈アリールモノ又はジカルボン酸-C₁₋₆アルキルエステルなど）などが含まれる。

【0045】ケトンには、水性溶媒に対して分液可能な溶媒、例えば、脂肪族ケトン（例えば、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルイソプロピルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトンなどの C_{4-14} アルキル- C_{2-14} アルキルケトン)、脂環族ケトン(例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノンなどの C_{5-10} シクロアルカン)などが含まれる。

【0046】分液溶媒の溶解度パラメーター δ は、7.7~9.7 ($\text{cal}^{1/2}/\text{cc}^{1/2}$)程度である。

【0047】水性溶媒の使用量は、親水性成分の種類などに応じて、例えば、親水性成分に対して、水性溶媒/親水性成分(重量比)=0.1/1~100/1、好ましくは5/1~50/1、さらに好ましくは10/1~30/1程度の範囲から選択できる。水性溶媒と分液溶媒との割合は、親水性成分の種類などに応じて、例えば、水性溶媒/分液溶媒(重量比)=10/1~0.1/1、好ましくは5/1~0.2/1程度、さらに好ましくは3/1~0.3/1程度の範囲から選択できる。アダマンタンジオールは水性溶媒にも溶解するため、水性溶媒に対して、分液溶媒の割合が多い[例えば、水性溶媒/分液溶媒(重量比)=1/1~0.1/1程度]ほうが効率よく分離できる場合がある。

【0048】水性溶媒層及び分液溶媒層から選択された少なくとも一方の層に、アダマンタンジオール及びアダマンタンポリオールが含まれている場合、他方の層の溶媒(水性溶媒又は分液溶媒)を用い、分液操作に供すると、アダマンタンジオール又はアダマンタンポリオールを抽出できる。このような抽出操作の回数は、特に制限はなく、例えば、1~10回(例えば、1~8回)、好ましくは2~8回(例えば、2~6回)、さらに好ましくは3~5回程度の範囲から選択できる。

【0049】また、抽出に際しては加温してもよく、抽出温度は、例えば、0~100℃、好ましくは5~50℃、さらに好ましくは10~35℃の範囲から選択できる。抽出の効率を高めるため、抽出する際には攪拌力又は剪断力などを作用させてもよい。

【0050】水性溶媒に抽出されたアダマンタンポリオールおよび分液溶媒に抽出されたアダマンタンジオールは、慣用の分離方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、晶析、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィーや、これらを組み合わせた方法などにより回収することができる。

【0051】なお、分液溶媒を用い、親水性成分を抽出操作に供して、アダマンタンジオールを分液溶媒により抽出することにより、アダマンタンジオールと、アダマンタンポリオールとを分離してもよい。

【0052】[晶析によるアダマンタンポリオール類の分離(分離方法B)]アダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとは前記水性溶媒に溶解するが、これらの化合物の水に対する溶解度は温度によって異なる。そ

のため、前記水性溶媒を用い、加温(例えば、40~100℃、好ましくは50~80℃程度)により親水性成分を溶解させた水性溶液を冷却しアダマンタンジオールを晶析することにより、アダマンタンジオールと、アダマンタンポリオールとを分離できる。この晶析による分離方法において、溶解温度は、広い範囲から選択でき、例えば、40~100℃、好ましくは50~80℃程度の範囲から選択できる。アダマンタンジオールは、温度が20℃以下(例えば、0~15℃程度、好ましくは0~10℃)になると結晶化し始める場合が多い。

【0053】[晶析によるアダマンタノールとアダマンタンポリオール類との分離(1)(分離方法C)]前記酸化反応により得られる反応混合物には、アダマンタンポリオール類と共に、目的生成物として、または未反応成分として、アダマンタノール(アダマンタンモノオール)が含まれている場合が多い。このようなアダマンタノールとアダマンタンポリオール類を含む混合物から両者を分離する方法について以下に説明する。アダマンタノールとアダマンタンポリオール類とは水性溶媒に対する溶解度が大きく異なる。そのため、アダマンタノールとアダマンタンポリオール類を含む必要に応じて加温された前記水性溶媒の溶液を、例えば濃縮または冷却して、アダマンタノールを晶析することにより、アダマンタノールとアダマンタンポリオール類とを分離することができる。この分離方法で用いる水性溶媒としては、水単独、または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を用いることができる。水溶性有機溶媒としては、水に可溶性の有機溶媒であればよく、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ペンタン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、デカン酸、ドデカン酸などの有機カルボン酸;アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン;アセトニトリル、プロピオニトリルなどの脂肪族ニトリル;メタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどの脂肪族または脂環族一価アルコール;エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール;エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル;テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル;N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジンなどの非プロトン性極性溶媒などが例示できる。これらの有機溶媒は単独でまたは2種以上組合わせて使用できる。好ましい水溶性有機溶媒には、炭素数1~10(特に、炭素数2~5)程度の有機カルボン酸、アセトン、アセトニトリル、炭素数1~3の脂肪族一価アルコール、環状エーテルなどが含まれる。特に、水溶性有機溶媒として、アダマンタノール類の生成反応、例えば前記酸化反応の反応溶媒として用いられる水溶性溶媒、例えば、酢酸などの有機カルボン酸などが好ましい。このような溶媒を用いると、反応終了後、反応混合液を適当な程度に濃縮した濃縮液に水を加えるという簡単な操作で、アダ

マンタノールを晶析させることができる。好ましい水性溶媒には、水溶性有機溶媒と水との割合（重量比）が、前者／後者＝0／100～50／50、特に0／100～40／60、とりわけ5／95～30／70程度の溶媒が含まれる。

【0054】この方法において、アダマンタノールとアダマンタンポリオール類を前記溶媒に溶解する際の温度は、例えば、10℃～100℃、好ましくは15～60℃程度である。前記溶解温度が高すぎると、アダマンタンポリオール類が変質しやすくなり、溶解温度が低すぎると溶解性が低下し、晶析効率が低くなる。なお、水性溶媒として、水溶性有機溶媒（例えば、有機カルボン酸など）と水との混合溶媒を用いる場合、アダマンタノールとアダマンタンポリオール類の混合物を含む前記混合溶媒の溶液を冷却または濃縮することによりアダマンタノールを析出させてもよく、また、前記混合物を含む必要に応じて加温された前記水溶性有機溶媒（または前記混合溶媒）の溶液に、水を添加することによりアダマンタノールを析出させてもよい。析出したアダマンタノールは、慣用の分離方法、例えば、濾過、遠心分離などの方法により分離回収できる。このアダマンタノールは再結晶によりさらに高度に精製できる。また、アダマンタノールを分離回収した後のアダマンタンポリオール類を含む残液からは、慣用の分離方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、晶析、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィーや、これらを組み合わせた方法などにより、前記アダマンタンポリオール類を回収することができる。

【0055】上記のアダマンタンポリオール類に、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとが含まれている場合には、前記のアダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとの分離方法AまたはBを利用することにより、前記アダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとを分離できる。すなわち、本発明の分離方法Cと分離方法A又はBとを組み合わせることにより、アダマンタノール、アダマンタンジオール及びアダマンタンポリオールを含む混合物から、前記3成分を容易に分離できる。より具体的には、例えば、前記酸化反応において、反応溶媒として酢酸などの水溶性有機溶媒を用いて得られた反応混合液から、以下のようにしてアダマンタノール、アダマンタンジオール及びアダマンタンポリオールを分離できる。すなわち、前記酸化反応混合液を、常圧または減圧下（例えば、反応溶媒として酢酸などを用いた場合には、20～45 Torr程度、好ましくは30～40 Torr程度）、例えば40～60℃程度（好ましくは45～55℃程度）の温度（液温）で濃縮し、例えば10～40℃程度の温度（例えば室温）まで冷却した後、水を加えることにより、アダマンタノールが析出する。反応混合液の濃縮率は、反応溶媒によっても異なるが、例えば50～80重量％程度であり、反応溶媒と

して酢酸などを用いた場合には、好ましくは60～65重量％程度である。水の添加量は、例えば、濃縮液100重量部に対して200～500重量部程度である。濃縮液中の水溶性有機溶媒と添加する水との割合は、前記好ましい水性溶媒における水溶性有機溶媒と水との割合と同程度である。析出したアダマンタノールを濾別、乾燥することによりアダマンタノールの結晶が得られる。この結晶は、例えば、ヘキサンなどの溶媒から再結晶することによりさらに高度に精製できる。この再結晶において、アダマンタノールを溶媒に溶解する際の温度は、例えば、10～100℃、好ましくは15～60℃程度である。溶解温度が高すぎるとアダマンタノールの純度が低下しやすい。アダマンタノールを濾別した後の濾液に、水に対して分液可能なエステル及びケトンから選択された少なくとも一種の有機溶媒（例えば、酢酸エチルなど）を加え、抽出操作を行う。前記有機溶媒の使用量は、前記濾液100重量部に対して、例えば50～1000重量部、好ましくは100～700重量部、さらに好ましくは200～500重量部程度である。有機層を、例えば、濃縮し、必要に応じて液組成を調整したり、冷却することにより、アダマンタンジオールが析出する。析出したアダマンタンジオールを適当な溶媒〔例えば、メタノール-酢酸エチル混合溶媒（メタノール／酢酸エチル＝5／95～20／80（重量比）程度）〕で洗浄、または再結晶することにより、高純度のアダマンタンジオールが得られる。一方、水層を濃縮し、適当な溶媒を用いて晶析したり、カラムクロマトグラフィーに付すことによりアダマンタンポリオールを回収できる。

【晶析によるアダマンタノールとアダマンタンポリオール類との分離（2）（分離方法D）】アダマンタノールとアダマンタンポリオール類とはエステル、ケトン、環状エーテルなどの有機溶媒に対する溶解度も異なる。そのため、アダマンタノールとアダマンタンポリオール類とを含む必要に応じて加温されたエステル、ケトン及び環状エーテルから選択された少なくとも一種の有機溶媒の溶液を、例えば濃縮または冷却してアダマンタンポリオール類を晶析することにより、アダマンタノールとアダマンタンポリオール類とを分離できる。この分離方法Dは、前記酸化反応により得られる反応混合物や、前記分離方法Aにおいて分離されたアダマンタンジオールにアダマンタノールが不純物として含まれている場合の前記アダマンタンジオールなどに適用できる。

【0056】前記エステルとしては、脂肪族カルボン酸エステル（例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルなどのC₁₋₃ 脂肪族カルボン酸-C₁₋₄ アルキルエステル；ギ酸シクロヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロオクチル、プロピオン酸シクロペンチルなどのC₁₋₃ 脂肪族カルボン酸-C₅₋₁₀ シクロアルキ

10

20

30

40

50

ルエステルなど)、芳香族カルボン酸エステル(例えば、安息香酸メチル、安息香酸エチル、フタル酸ジメチルなどの C_{1-8} アリールモノ又はジカルボン酸- C_{1-4} アルキルエステルなど)などが含まれる。

【0057】ケトンには、脂肪族ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトンなどの C_{1-4} アルキル- C_{1-4} アルキルケトンなど)、脂環族ケトン(例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノンなどの C_{5-10} シクロアルカンなど)などが含まれる。環状エーテルには、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが含まれる。

【0058】本発明の方法では、前記晶析溶媒として、溶解度パラメーター δ が7.7~12.2($\text{cal}^{1/2}/\text{cc}^{1/2}$)程度の有機溶媒を用いることもできる。前記溶解度パラメーター δ は、好ましくは8.0~11.0($\text{cal}^{1/2}/\text{cc}^{1/2}$)、さらに好ましくは8.2~10.5($\text{cal}^{1/2}/\text{cc}^{1/2}$)程度である。このような有機溶媒には、前記エステル[例えば、酢酸メチル($\delta=9.6$)、酢酸エチル($\delta=9.1$)、酢酸ブチル($\delta=8.5$)など]、前記ケトン[例えば、アセトン($\delta=10.0$)、メチルエチルケトン($\delta=9.3$)、ジエチルケトン($\delta=8.8$)、シクロヘキサノン($\delta=9.7$)など]、前記環状エーテル[例えば、ジオキサン($\delta=9.9$)など]のほか、アルコール[例えば、ブタノール($\delta=11.4$)、シクロヘキサノール($\delta=11.4$)、2-エチルヘキサノール($\delta=9.5$)など]、ニトリル[例えば、アセトニトリル($\delta=11.9$)、ベンゾニトリル($\delta=8.4$)など]、芳香族炭化水素[例えば、ベンゼン($\delta=9.2$)、トルエン($\delta=8.9$)など]、脂環族炭化水素[例えば、シクロヘキサノール($\delta=8.2$)など]などが含まれる。上記エステルなどの有機溶媒は単独で又は2以上組み合わせて使用できる。また、晶析に用いる有機溶媒としては、少なくとも上記有機溶媒を含んでいればよく、必要に応じて他の溶媒(例えば、酢酸などの水溶性溶媒など)と組み合わせて用いてもよい。

【0059】この方法において、アダマンタノールとアダマンタンポリオール類を前記有機溶媒に溶解する際の温度は、前記分離方法Cと同様である。析出したアダマンタンポリオール類は、慣用の分離方法、例えば、濾過、遠心分離などの方法により分離回収できる。アダマンタンポリオール類は再結晶によりさらに高度に精製できる。また、アダマンタンポリオール類を分離回収した後のアダマンタノールを含む残液からは、慣用の分離方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、晶析、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィーや、これらを組み合わせた方法などにより前記アダマンタノールを回収できる。

【0060】なお、上記のアダマンタンポリオール類

に、アダマンタンジオールと、分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとが含まれている場合には、分離方法Cの場合と同様、分離方法AまたはBを利用して両成分を分離できる。すなわち、この分離方法Dと前記分離方法A又はBとを組み合わせることにより、アダマンタノール、アダマンタンジオール及びアダマンタンポリオールを含む混合物から、各成分を簡易に分離することができる。

【0061】アダマンタンモノオール、ジオール及びポリオールは、前記のように高機能性材料(例えば、光ファイバー、光学用素子、光学レンズ、ホログラム、光ディスク、コンタクトレンズなどの光学材料、有機ガラス用透明樹脂コーティング剤、導電性ポリマー、写真感光性材料、蛍光性材料など)の原料として有用である。また、アダマンタンモノオール、ジオールやポリオールは、高い薬理活性を有する医薬、農薬を誘導する原料としても有用である。

【0062】

【発明の効果】本発明の分離方法では、種々の特定の溶媒を用い、抽出または晶析などの手段により、アダマンタンモノオールと分子中に複数のヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオール類、又はアダマンタンジオールと分子中に少なくとも3つのヒドロキシル基を有するアダマンタンポリオールとを効率よく分離できる。また、温和な条件下、抽出及び分液という簡単な操作で分離できる。また、イミド化合物の存在下、アダマンタン類の酸素酸化により得られたアダマンタンポリオール類を含む反応混合物に対して本発明の分離方法を適用すると、アダマンタンジオールとアダマンタンポリオールとを効率よく分離できる。

【0063】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0064】実施例1

(アダマンタンジオールとアダマンタントリオールとの分離) アダマンタノール3.045g(0.02mol)、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)0.326g(0.002mol)、コバルト(II)アセチルアセトネート0.030g(0.0001mol)及び酢酸32mLの混合物を1気圧の酸素雰囲気下、90℃で、8時間攪拌した。次いでこの反応混合物から溶媒である酢酸を蒸留除去した。その残渣をジイソプロピルエーテル200mLを用いて洗浄し、濾別した。その濾物に水20mL及び酢酸エチル60mLを加え、浮遊物を濾過した。その濾液を分液し、さらにその水層を酢酸エチル60mLで3回抽出した。その結果、酢酸エチル層にはアダマンタンジオールが1.661g含まれ、水層にはアダマンタンジオールが0.055g、アダマンタントリオールが0.573g含まれていた。

【0065】実施例2

(酸化反応工程) コンデンサー、空気供給用スパージャー、温度計および攪拌翼を備えた反応器に、窒素雰囲気下、酢酸15000gを入れ、攪拌しながら、アダマンタン1200g(8.808モル)、NHPI 143.7g(0.8808モル)、およびバナジウム(II) アセチルアセトネート3.068g(0.00881モル)を仕込んだ後、空気を7L/分の流量で流通させ、温度85℃で6時間反応させた。反応終了後、反応器内を窒素置換し、冷却して、16200gの反応混合液を得た。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アダマンタン40.1g、アダマンタノール502.5g、アダマンタノン151.5g、アダマンタンジオール295.1g、アダマンタントリオール40.5gが含まれていた。

(アダマンタノール晶析工程) 上記で得られた反応混合液を40 Torr、液温50℃で6179gまで濃縮した(濃縮率62%)。濃縮液を室温まで冷却し、水18.5kgを2時間かけて加え、さらに室温で2時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過し、乾燥して、アダマンタノールの粗結晶を得た。粗結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アダマンタン35.2g、アダマンタノール420.0g(回収率84%)、アダマンタノン121.0g、アダマンタンジオール18.7gが含まれており、アダマンタノールの純度は67.0%であった。また、濾液(22.5kg)には、アダマンタンジオール278.0g(回収率94%)、アダマンタノン30.2g、アダマンタノール80.5g、アダマンタントリオール35.5gが含まれていた。

(アダマンタノール再結晶工程) 上記で得られたアダマンタノールの粗結晶236.8g(アダマンタノールを159.3g含む)に、ヘキサン8L加え、60℃で3時間攪拌した。不溶物を濾過した後、濾液を終夜室温で放置したところ、針状結晶のアダマンタノール80.2g(純度96.3%)が得られた。

(アダマンタンジオール抽出工程) 直径80mm、長さ1200mmの抽出塔に、上記アダマンタノール晶析工程で得られた濾液を4L/時、抽剤として酢酸エチルを12L/時の流量で仕込み、室温(20℃)で連続抽出を行った。抽出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アダマンタンジオール255.8g(回収率92%)、アダマンタノール80.0g、アダマンタノン29.8gが含まれていた。

(アダマンタンジオール晶析工程) 上記で得られた抽出

液74700gを1550gまで濃縮し、濃縮液に酢酸エチル3.4Lを室温で徐々に加え、1.5時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過し、アダマンタンジオールの粗結晶264gを得た。粗結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アダマンタンジオール228.3g、アダマンタノール16.7gが含まれており、アダマンタンジオールの純度は88.3%であった。

(アダマンタンジオール精製工程) 上記で得られたアダマンタンジオールの粗結晶264gに、室温で、680mLの10重量%メタノール-酢酸エチル溶液を加え、室温で1.5時間攪拌して、結晶を洗浄した。結晶を吸引濾過し、乾燥して、アダマンタンジオールの白色結晶225g(純度97.5%)を得た。

(アダマンタントリオール精製工程) アダマンタンジオール抽出工程で得られた抽残液15300gを濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒: 酢酸エチル-メタノール)に付したところ、アダマンタントリオール29.8gが得られた。

【0066】実施例3

(アダマンタノールとアダマンタンポリオール類との分離) アダマンタノール50.0g(0.328モル)、NHPI 10.72g(0.0657モル)、バナジウム(III) アセチルアセトネート0.1144g(0.000328モル)、酢酸300mLの混合物を1気圧の酸素雰囲気下、85℃で、8時間攪拌した。反応終了後、冷却して得られた混合液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アダマンタノール4.0g、アダマンタンジオール29.2g、アダマンタントリオール16.5gが含まれていた。この酢酸溶液を90gまで濃縮し、酢酸エチル1500mLを室温で徐々に加え、1時間攪拌した。析出した結晶を吸引濾過し、乾燥して、結晶27.5gを得た。この結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アダマンタンジオール12.0g及びアダマンタントリオール14.5gが含まれていた。

【0067】実施例4

(アダマンタノールとアダマンタンジオールとの分離) アダマンタンジオール43.9g、アダマンタノール16.7g、アダマンタノン5.7g及び酢酸800gを含む酢酸エチル溶液10kgを200gまで濃縮した後、50℃で、酢酸エチル600mLを加え、1時間攪拌した。室温で終夜放置した後、析出した結晶を吸引濾過し、乾燥して、アダマンタンジオール37.9g(純度96.3%)の白色結晶を得た。

(13)

特開平10-204014

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸
C 0 7 C 29/88

識別記号

F I
C 0 7 C 29/88